

FILED BY IDS

XP-002231001

AN - 1981-61333D [34]

AP - JP19790161143 19791211

CPY - MATU

DC - E12 L03

DR - 1678-U 1706-U

FS - CPI

IC - C09K11/47 ; H01J29/20

MC - E33-B E35-F L03-C02C

M3 - [01] A331 A657 A940 A980 C116 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806

M411 M782 M903 Q010 Q454 Q613 R036

- [02] A111 A119 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804 C805 C806 C807 M411

M782 M903 M910 Q010 Q454 Q613 R036

PA - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

PN - JP56082878 A 19810706 DW198134 004pp

- JP60014061B B 19850411 DW198519 000pp

PR - JP19790161143 19791211

XIC - C09K-011/47 ; H01J-029/20

AB - J56082878 A fluorescent material comprising lanthanum thiogallate activated by Ce is mixed with NaCl and/or KC1 and the mixt. is then calcined.

- In an example, La₂S₃ (0.485 mol) was mixed with Ga₂S₃ (0.5mol) and Ce(CO₃)₃ (0.015 mol) and to the mixt. was added 2 wt.% NaCl. The mixt. was charged into a quartz boat and calcined at 850 deg.C. in H₂S atmos. for 4 hr. When excited by 10 KV electron beams and detected by silicone PIN diode, the calcined prod. had luminescent output twice as high as that of material free from NaCl.
- The fluorescent materials are excited by electron beams and U.V. rays to emit green luminescence with after glow for a shorter time and with high luminescence. The materials are suitable for flying spot tubes and index tubes.

AW - FLYING SPOT TUBE

AKW - FLYING SPOT TUBE

IW - FLUORESCENT MATERIAL MANUFACTURE MIX LANTHANUM ACTIVATE CERIUM SODIUM CHLORIDE POTASSIUM CHLORIDE

IKW - FLUORESCENT MATERIAL MANUFACTURE MIX LANTHANUM ACTIVATE CERIUM SODIUM CHLORIDE POTASSIUM CHLORIDE

NC - 001

OPD - 1979-12-11

ORD - 1981-07-06

PAW - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

T1 - Fluorescent materials mfr. - by mixing lanthanum thiogallate activated by cerium with sodium chloride and/or potassium chloride

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—82878

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 11/475
// H 01 J 29/20

識別記号

厅内整理番号
7003-4H
7136-5C

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑮ 蛍光体の製造法

⑯ 特 賀 昭54—161143
 ⑰ 出 賀 昭54(1979)12月11日
 ⑱ 発 明 者 竹田武司
 川崎市多摩区生田4896番地松下
 技研株式会社内

⑲ 発 明 者 町田育彦
 川崎市多摩区生田4896番地松下
 技研株式会社内
 ⑳ 出 賀 人 松下電器産業株式会社
 門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 級 楽

1、発明の名称

螢光体の製造法

2、特許請求の範囲

セリウム付添ランタニウムチオガレートを主成分とする螢光体の原材料中に、塩化ナトリウム及び塩化カリウムのうち少なくとも一方を添加した後焼成することを特徴とする螢光体の製造法。

3、発明の詳細を説明

本発明は、セリウム付添したランタニウムチオガレートを母体とした螢光体の製造法に関するものであり、輝度の高い螢光体を得ることを目的とする。本発明による螢光体は電子線、及び、紫外線起反射光を示す短波長螢光体であり、特にフライングスポット管、インデックス管への応用に適するものである。

アンヌ・マリー・ロワロー・ロザッテ等の論文 (Mat. Res. Bull. Vol. 12, pp. 881-886, 1977)によれば、 La_2S_3 - Ga_2S_3 系には2つの化合物 $\text{La}_{0.8}\text{Ga}_{1.0}/_{3}\text{S}_{2.4}$ と LaGaS_3 が存在し、前

者はヘキサゴナル（格子定数 $a = 10.15\text{\AA}$, $r = 6.08\text{\AA}$ ）後者は不明の構造を有すると報告されている。これらの化合物を螢光中心を形成するイオンで付添した螢光体に焼する場合は全くないが、本発明者は、先に LaGaS_3 がセリウム蛍光に対する良好な母体になりうることを見出した。

本発明は、上記螢光体、すなわち、セリウム付添ランタニウムチオガレートの発光効率をさらに向上させる事を目的としてされたものであり、上記螢光体を構成すべき原材料中に、塩化ナトリウム、塩化カリウムのうち少なくとも一方を添加し、この混合物を焼成する事によって光出力の大巾を向上が見出された。以下、実施例に従い、本発明による螢光体の製造法について詳細を述べる。

(実施例)

塩化ランタン (La_2S_3) 0.486 モル、硫酸カリウム (K_2SO_4) 0.5 モル、炭酸セリウム ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$) 0.018 モルの混合物に、塩化ナトリウム (NaCl) をそれぞれ 0.6, 2, 4, 8 重量% (上記混合物に対し) 加えてよく混合し、これら 5 種の混

特開昭56- 02878(2)

合物を約60°Cで4時間、H₂S中で石英ポートを用い焼成した。

これらの発光体を10KVの電子線で励起し、光出力をシリコンPINダイオード(松下電子工業PN303)で検出した結果を第1図に示す。図に示された如く、NaCl の添加量と共に光出力は増大し、2重量%添加では無添加の場合に比べて倍以上の光出力が得られる。添加量が2重量%を超えて増加すると光出力は再び低下し、4重量%添加では無添加の場合とほど同程度の光出力になる。

第2図には、このようにして得られた発光体の発光スペクトルを示す。NaCl 無添加の試料①は、504nmに单一のピークをもつ発光を示すが、NaCl の添加量と共に530nm附近の発光が強くなり(試料②試料③)、504nmのピークが短波長側に移動する傾向を示す。図に示された如く2重量%添加(試料③)では495nmと530nmに明瞭な2つのピークをもつ発光スペクトルを示す。

5--1

石英ポートを用い焼成した。第4図にこれらの発光体からの光出力を示すが、NaCl 2.5重量%添加では、無添加の場合に比べ、約65%光出力が増大した。

(実施例3)

実施例1において、NaCl の代りに塩化カリウム(KCl)を用い、添加量を2重量%とした。得られた発光体の光出力は、第1図の縦軸と同じ単位で2.1であった。すなわち、無添加の場合に比べ約60%光出力が増大した。

(実施例4)

実施例1において、NaCl とKCl をそれぞれ1重量%ずつ添加した。得られた発光体の光出力は、無添加の場合に比べ約80%増大した。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第4図は本発明の方法において発光出力に対するNaCl 添加量の効果を示す図、第2図は本発明の方法による発光スペクトルを示す図、第3図は同発光体の粉末X線パターンを示す図である。

粉末X線回折パターンの一部を第3図に示す。第3図は、無添加の試料のX線回折パターンであり、アンス・マリー、ロタロー・ロザンヌ等の前記論文に記載された焼成不明の相(LaGaS₃)と同一相に上るものと推定される(以下、これをA相と称す)。

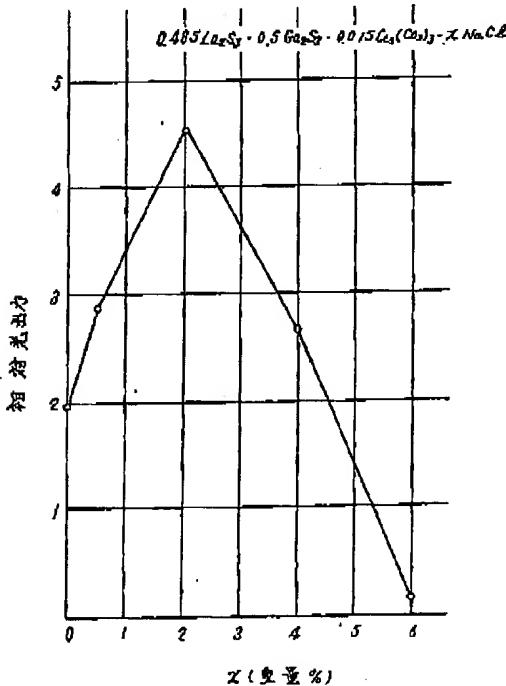
NaCl の添加量と共に、上記A相は減少し、それに對し、第3図に示したヘキサゴナル相と、新しい未同定の相(以下、これをB相と称す)が出現、成長する。

ヘキサゴナル La₆Ga₁₄/3S₂₄ 中の Ce⁵⁺ は発光を示さない事が別の実験から確かめられているので、第2図に示された発光スペクトルの変化は、A相の減少とB相の増加に帰因するものと推定される。

(実施例2)

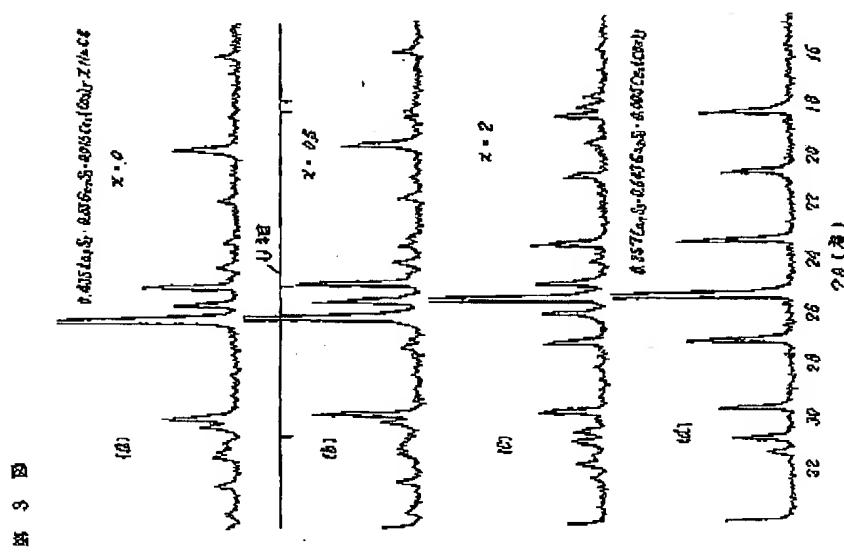
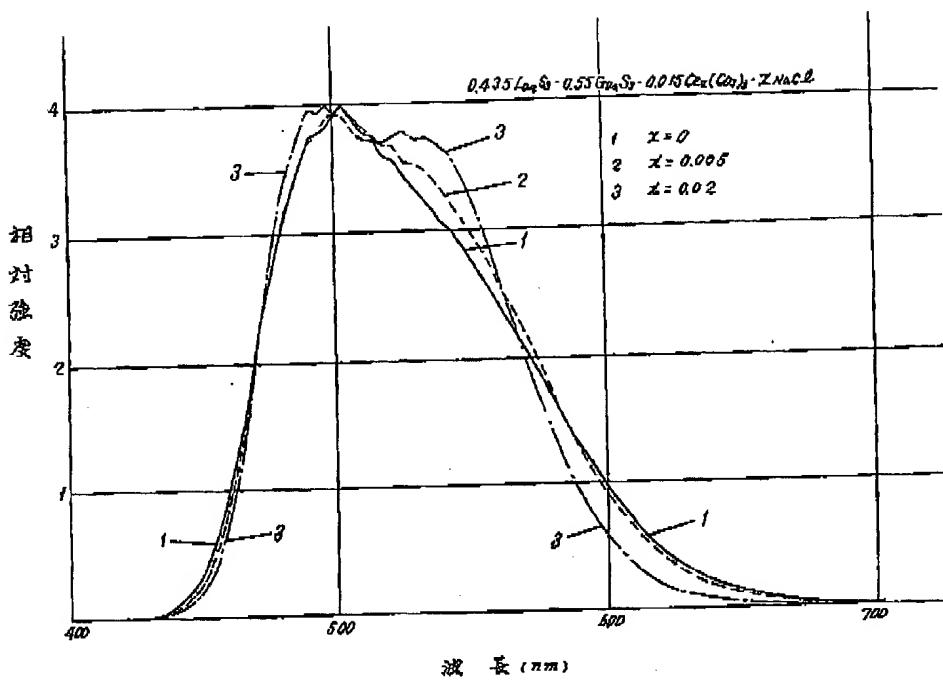
La₂S₃ 0.436 モル、Ga₂S₃ 0.56モル、Co₂(OO₃)₃ 0.016モルの混合物に、NaCl をそれぞれ0.0, 0.5, 1, 2, 2.5, 3, 4重量% (上記混合物に対し) 加えてよく混合し、これら7種の混合物を600°Cで10時間、H₂S中で

第1図



特許昭56- 82878(3)

第 2 図



第 4 図

